

## アルカリハライド結晶中の色中心生成機構の研究

著者	唐沢 力
号	418
発行年	1975
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23861">http://hdl.handle.net/10097/23861</a>

氏名・（本籍）	から 唐	さわ 沢	つとむ 力
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	理 博 第	4 1 8	号
学位授与年月日	昭和 5 0 年 3 月 2 5 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）		
学 位 論 文 題 目	アルカリハライド結晶中の色中心生成機構 の研究		
論文審査委員	(主査) 教 授 上 田 正 康      教 授 森 田 章 教 授 平 井 正 光		

## 論 文 目 次

### 第一章 序 論

### 第二章 実験装置と方法

### 第三章 実験結果と考察

第一部 KI, NaCl 結晶の F 中心生成と固有発光

第二部 KCl, KBr 結晶の 8K~80K での F 中心生成効率と固有発光

第三部 KCl, KBr 結晶の 4.2K 以下の F 中心生成効率と固有発光

第四部 F 中心生成機構の考察

### 第四章 総 括

### 第五章 謝 辞

### 文 献

### 参 考 文 献

## 論文内容要旨

### 第一章 序 論

アルカリハライド結晶の着色中心の研究は古くは1920年代に始められた。各色中心の電子的構造は、分光学的研究に加えてESR, ENDOR等の測定手段によって明らかにされてきた。しかし結晶に与えられたエネルギーが、どのような過程を経て色中心を作るかという問題は、現在尚、その詳細が明らかでない。この色中心生成機構の問題点は、第一に色中心生成に関与する結晶の励起状態であり、第二は一旦生成された色中心の安定化及び再結合等による消滅の問題である。

第一の問題に対してPooleyらは、KI, NaCl結晶等に於けるF中心生成効率( $\eta_F$ )と、三重項緩和励起子( $^3\Sigma_u^+$ 状態)からの固有発光効率( $\eta_L$ )の温度依存性が相補的であることを根拠にして緩和励起子が無輻射遷移によって消滅する際、そのエネルギーがハロゲンイオンに運動エネルギーとして与えられ、格子間イオンと空格子( $\alpha$ 中心)のFrenkel pairが生成され、 $\alpha$ 中心が電子を捕獲してF中心が出来ると考えた。このモデルは現在まで最も妥当であると考えられてきた。この機構によってF中心が作られるとすればF中心の生成時間には、 $^3\Sigma_u^+$ 状態の寿命 $\tau_T$ 又はFの第一励起状態の寿命 $\tau_F$ が反映されなければならない。しかるに、現在までの色中心生成機構の研究は主に放射線照射後安定に残った色中心を対象にしたものであり、過渡的な現象に対する検証は、当研究室でKondoらがKCl, KBr結晶について行ったものが最初であった。しかしこれらの結晶はF生成効率と固有発光効率が相補的でなく、Pooleyモデルの検証には適さない。そこで本研究の第一の目的はPooleyモデルの直接の根拠となっている、KI及びNaCl結晶で、F中心が実際にこれらの時定数で作られているか否かをパルス電子線を用いた過渡的な測定手段で調べ、Pooleyモデルを検証することにある。

KCl, KBr結晶については、最近のKondoらの実験により、F中心はPooleyモデルから期待されるよりもずっと早い時間内( $\sim 10^{-9}$  sec)に生成され、その後 $\mu$ sec程度の時間内に一部は消滅することが明らかにされた。しかし現在これらの結晶でのF生成と消滅の全容が明らかにされたとは言えない。これらの結晶で特徴的なのは、定常的な測定から得られる $\eta_F$ が、特に $\sim 20$  K以上の温度で顕著に減少することである。この原因が生成機構そのもの、温度依存性によるものか、或は一旦生成された後の、H中心との再結合反応による消滅に起因するのか明らかでなかった。本研究の第二の目的は、これらの結晶のF生成効率の温度依存性を過渡的方法で調べ、F-H中心再結合の機構を明らかにすることである。

古くから、第一励起子吸収帯を光励起すると、結晶中にF中心が生成されることが判っていた。そこで自由励起子が緩和して緩和励起子状態( $V_K + e$ 状態)となる過程で、F生成が行われていると考えられる。処が特に低温になると、この $V_K$ 緩和する確率が減少するらしいことが、NaI等で示されている。そこで第三の目的として、KCl及びKBr結晶を、従来全く測定が行われていない4.2 K以下の極低温に冷却してF生成効率をしらべ、 $V_K$ 型緩和過程とF生成との関係を検討した。

## 第二章 実験装置と方法

東北大学核理研の電子ライナックからのパルス電子線（ $\sim 30$  MeV,  $10 \sim 20$  n sec, ピーク電流  $0.5 \sim 1$  A）又は Febetron 706 からのパルス電子線（ $500$  KeV,  $3 \sim 75$  n sec, ピーク電流  $\sim 7000$  A）を, KI, NaCl, KCl, KBr の各結晶に照射して, 結晶中に色中心を生成し, それによる光吸収の変化を  $10^{-9} \sim 10^{-3}$  秒の時間領域で, 光電測光法により測定した。又特に LHeT 以下に試料を冷却出来るクライオスタットを試作して,  $4.2$  K 以下での色中心生成と固有発光を測定した。

## 第三章 実験結果と考察

### 第一部 KI, NaCl 結晶の F 中心生成と固有発光

$80$  K  $\sim 300$  K で KI 結晶にパルス電子線照射すると, F 帯位置での吸収は電子線パルスの時間巾（ $20$  n sec）以内に大部分が生長し, 一部はその後  $\tau_T$  ( $1.8 \mu s \sim 20$  ns) の時定数で減衰し一部は残る。しかし  $\tau_T$  及び  $\tau_F$  ( $2 \mu sec \sim 20$  ns) で増加する成分はなかった。F 帯附近には  $^3\Sigma_u^+$  状態に伴う吸収 (Triplet 吸収) が重なっているが, 過渡的な吸収スペクトルの解析から F 帯による光吸収は, 電子線パルスの時間巾 ( $20$  ns) 以内に最大値となることが判った。NaCl の F 帯についても  $10$  K  $\sim 80$  K で同様のことが明らかにされた。以上の結果から KI, NaCl 結晶では F 中心は各温度で  $\tau_T$  や  $\tau_F$  を反映せず  $20$  ns 以内に生成されることが判り, 従って  $^3\Sigma_u^+$  状態からの無輻射遷移や  $\alpha$  中心での電子捕獲による F 中心生成は, これらの結晶でも主流ではなく, Pooley モデルは適当でないことが明らかにされた。更に附加的に次のことが新しく分かった。

1  $80$  K の KI の  $^3\Sigma_u^+$  状態からの発光 ( $3.31$  eV) 又は吸収 ( $\sim 1.2$  eV) は, パルス励起後  $0.9 \mu s$  の時定数で一旦増加し, その後  $\tau_T$  で減少することが見出された。これは  $^3\Sigma_u^+$  状態より上の励起状態に配分された電子が時定数  $0.9 \mu s$  で  $^3\Sigma_u^+$  へ遷移し, 発光と吸収に寄与していると結論された。上の励起状態としては  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Pi_g$  等が考えられる。

2 KI 及び NaCl 結晶の  $^3\Sigma_u^+$  状態からの発光強度は,  $100$  K 及び  $80$  K 以上で減少する。一方  $^3\Sigma_u^+$  状態に緩和する電子数は  $130$  K 及び  $150$  K まで一定であることが判った。又  $^3\Sigma_u^+$  状態の寿命  $\tau_T$  は, 発光強度の減少する温度以上で減少し, これは  $\tau_T = \tau_{Tr} / (1 + \tau_{Tr} \nu e^{-\Delta E/kT})$  で表わされ, KI で  $\Delta E = 132$  meV, NaCl で  $\Delta E = 112$  meV の活性化エネルギーで早くなった。従って, 温度上昇による発光強度の減少は  $^3\Sigma_u^+$  状態の熱消光によるものと結論された。

### 第二部 KCl, KBr 結晶の $8$ K $\sim 80$ K での F 中心生成効率と固有発光

$8$  K  $\sim 80$  K で KCl 結晶に電子線照射すると F 中心の量は電子線パルスの時間巾内に最大となり, その後非指数関数的に減少して  $80 \mu s$  後にはほぼ一定となる。電子線照射直後の F の生成量は,  $8$  K  $\sim 80$  K でほぼ一定であることが判った。一方  $80 \mu s$  後に残る量は  $\sim 25$  K 以上で顕著に減少し, その温度依存性は, 通常 X 線照射して得られるものとほぼ一致した。一方 H 中心は  $25$  K 以上で熱的に不安定となることが判っているので,  $25$  K 以上での  $\eta_F$  の減少は, F-H 再結合過程の増加によるものと結論された。KBr 結晶でも, ほぼ同様のことが確かめられた。以上の結果から, 通常 X 線照射して得られる KCl, KBr の F 生成効率が  $\sim 20$  K 以上で顕著に減少する原因は順過程の F 生成効率そのものの減少によるものではなく, F-H 中心の再結合による逆過程の増加に起因することが明らかになった。更に,

1 KCl, KBr 結晶ではH中心が熱的に動き出すより低い温度でF-H中心の一部は再結合して消滅するが、この際、F中心の近傍に戻ってきたH中心の電子が摂動を受け、F帯に過渡的に異常が現われることが判った。その第1はH中心による圧力効果と考えられ、KBrのF帯が高エネルギー側にshiftした。第2はH中心の正孔による電場効果と考えられ、KClのF帯の半値巾が過渡的に広がった。

2 KBr 結晶のパルス電子線照射直後の $\eta_F$ は、30 K 以上で減少することが観測されたが、一方 $^3\Sigma_u^+$ 状態の生成量は、これと定量的な相補性をもって増加した。このことからF生成に与る電子状態と $^3\Sigma_u^+$ 状態への電子の緩和過程に相補関係のあることが判った。

### 第三部 KCl, KBr 結晶の4.2 K 以下のF中心生成効率と固有発光

KCl, KBr 結晶を4.2 K 以下の極低温にして、過渡的に生成されるF中心の生成効率を測定した結果、KCl では3 K 以下 KBr では2.5K 以下で $\eta_F$ が顕著に減少し、それぞれ4.2K の約1/5 程度となることが判った。一方固有発光効率は、この温度領域でもいずれの結晶についても変化は認められなかった。従ってこれらの結晶では $V_K$  型緩和する確率は4.2K 以下でも一定であり、 $\eta_F$ 減少と対応しないことが判った。しかし $\eta_F$ の減少の原因は明らかでない。更に、KBrの $^3\Sigma_u^+$ 状態からの発光強度の減衰時定数は、従来 $\sim 110\mu s$ の1つの成分のみであるとされていたが4.2K 以下では遅い時定数成分と早い時定数で減衰する2つの成分のあることが判った。これらの時定数の温度依存性はKablerらの考えたモデルを適用して定量的に解析することが出来た。

## 第四章 総 括

本研究で得られたおもな結果をまとめると

1) KI, NaCl 結晶のF中心は各温度でいずれも20 n sec 以内にその大部分が生成され、 $\tau_T$ ,  $\tau_F$ の時定数で生成される成分はなかった。従ってKCl, KBr結晶と同様これらの結晶についても従来妥当とされていたPooleyモデルは適当でないと結論された。

2) KCl, KBr 結晶での過渡的なF生成効率は8 K $\sim$ 80 K では一定であることが判った。一方見かけ上の生成効率 $\eta_F$ が $\sim 20$  K 以上で顕著に減少するのは、この温度領域でH中心が熱的に不安定となり、F-H中心の再結合による逆過程の割合が増加することに起因することが明らかになった。更に、近傍にあるH中心に摂動を受けたF中心によると思われるF帯の過渡的な異常が観測された。

3) 4.2K 以下の低温でのKCl, KBr結晶の過渡的なF中心生成効率は3.0K 及び2.5K で顕著に減少することが判った。一方これらの結晶の固有発光効率は、この温度領域でも変化せず、従って $V_K$  型緩和過程そのものゝ確率は、4.2K 以下でも変わらないことも明らかとなった。

以上で得られた実験結果は、過渡的な測定方法と、結晶の温度制御の装置と技術の開発によって、初めて得られたものである。

## 論文審査の結果の要旨

KI, NaCl 結晶の固有発光の効率と F 中心生成のそれとは温度変化に対して互いに相補的になっている代表的な物質でこの点が Pooley による放射線作用の Primary defect 生成機構のよりどころとなっている。即ち、放射線によって生じた正孔はハロゲン分子イオン ( $X_2^-$ ) の形に Self trap され、 $X_2^- + e$  として電子、正孔再結合の状態  $^3\Sigma_u^+$  のエネルギーが発光としてあらわれ、それが無輻射的に使われれば、陰イオン空格子 ( $\alpha$  中心) と格子間ハロゲンイオンの対が作られるというわけである。もしこの考えが正しければ F 中心の生成は  $^3\Sigma_u^+$  状態が或は  $\alpha + e \rightarrow F^*$  の状態かの何れかの寿命と同じ時定数をもつ筈である。それを確かめたのが第一部の研究である。20 n sec 或は 10 n sec のパルス幅をもつ電子線パルス照射によって F 中心は、何れの温度においてもパルス幅以内に作られ  $^3\Sigma_u^+$  や  $F^*$  の寿命 ( $\sim \mu$  sec) を反映するものではないことが示され、上記 Pooley の考えは KI, NaCl 結晶でもなりたないことがわかった。又、Primary defect は KCl, KBr 同様 F 中心と H 中心の Frenkel 対であること、発光にあずかる  $X_2^- + e$  の緩和状態は defect 生成に無関係であることを明らかにした。

第二部は、過渡的に作られる F 中心は KCl, KBr の場合 8 K  $\sim$  80 K の温度範囲において一定であることが見出された。このことは従来の連続 X 線照射の場合に与えられていた F 中心生成の効率の温度変化と全く異なる結果である。この違いを、生じた F, H 中心濃度の時間変化をしらべることであり、F + H の再結合がおこることによつて証明し且つこの再結合に際して H 中心によって F 中心が摂動をうけ、吸収帯の形に変化を与えることを見出した。

第三部では、4.2 K 以下の温度で F 中心生成効率の変化をしらべたところ KCl, KBr 結晶ではその効率が大きく減少するが  $^3\Sigma_u^+$  からの発光の効率は温度に対して不変であることが示された。このことから KCl, KBr 結晶でも  $^3\Sigma_u^+$  状態と F 中心生成にあずかる状態とは無関係であることが明らかにされたわけ F, H 対生成にあずかる ( $X_2^- + e$ ) 電子状態に別のものをもって来なければならぬことを示唆した。

以上唐沢力提出の論文は、放射線による格子欠陥生成の研究に対し寄与するところ大であり、理学博士の論文として合格と認める。